

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259614

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/48	MDH		C 0 8 F 2/48	MDH
B 2 9 C 67/00		8413-4F	B 2 9 C 67/00	
C 0 8 J 3/28			C 0 8 J 3/28	
G 0 3 F 7/004	5 0 2		G 0 3 F 7/004	5 0 2
7/029			7/029	
審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-84666	(71) 出願人	390023146 チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト C I B A - G E I G Y A K T I E N G E S E L L S C H A F T スイス国 4002 バーゼル クリベックシ ュトラーセ 141
(22) 出願日	平成8年(1996)3月13日	(72) 発明者	アドリアン シュルトヘス スイス国, 1734 テントリンゲン, ウフ エム ベルク 22
(31) 優先権主張番号	7 1 7 / 9 5	(74) 代理人	弁理士 萼 経夫 (外1名)
(32) 優先日	1995年3月13日		
(33) 優先権主張国	スイス (CH)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 所望でない早期重合に対する液状放射線-硬化性組成物の安定化

## (57) 【要約】

【課題】 カチオン重合性化合物およびカチオン重合用光開始剤をベースとする液状放射線-硬化性組成物の、重合の早期開始に対する安定化の方法の提供。

【解決手段】 塩基性イオン交換体を少なくとも一定期間、カチオン重合性化合物およびカチオン重合用光開始剤からなる液状放射線-硬化性組成物と接触させ、好ましくは放射線-硬化の開始の前に、少なくとも上記組成物の放射線に接触するようになる部分から上記イオン交換体を取り除く方法ならびに上記方法に相当する組成からなる組成物および上記安定化の方法を利用して行うステレオリソグラフィーによる立体製品の製造。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重合の早期開始に対してカチオン重合性化合物およびカチオン重合用光開始剤からなる液状放射線硬化性組成物を安定化する方法であって、塩基性イオン交換体を少なくとも一定期間、上記組成物と接触させる方法。

【請求項 2】 放射線硬化の開始の前に、少なくとも放射線感受性組成物の放射線に接触するようになる部分から塩基性イオン交換体を取り除く、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 イオン交換体を液状放射線硬化性組成物と接触させる前に、溶解性の塩基性不純物をイオン交換体材料から取り除く、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】 使用されるイオン交換体がスチレン、ジビニルベンゼンおよびジメチルアミノメチルスチレンの架橋コポリマーである、請求項 1 ないし 3 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 5】 塩基性イオン交換体を放射線硬化性組成物に、その製造工程の終わりに添加し、輸送および貯蔵の間に上記組成物に直接接触したままにし、そして組成物の適用の直前に取り除く、請求項 1 ないし 4 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 6】 塩基性イオン交換体は、放射線硬化性組成物と接触している間、イオン交換体に対しては全く不透過性であるが硬化性組成物に対しては少なくとも一つの領域にて透過性である容器中にある、請求項 1 ないし 5 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 7】 カチオン重合性化合物、カチオン重合用光開始剤および早期重合に対して該化合物を安定化するのに十分な量の塩基性有機イオン交換体からなる液状放射線硬化性組成物。

【請求項 8】 カチオン重合性化合物およびカチオン重合用光開始剤からなる液状放射線硬化性組成物を使用するステレオリソグラフィーによる立体製品(three-dimensional article) の製造方法であって、塩基性イオン交換体を少なくとも一定時間、該組成物と接触させる方法。

【請求項 9】 放射線硬化の開始前に、放射線感受性組成物の少なくとも放射線と接触させるようになる部分からイオン交換体を取り除く、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】 イオン交換体を液状放射線硬化性組成物と接触させる前に、溶解性の塩基性不純物をイオン交換体材料から取り除く、請求項 8 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】 少なくとも一定時間、イオン交換体がステレオリソグラフィー槽内に装入される容器内にあり、該容器はイオン交換体に対しては全く不透過性であり、硬化性組成物に対しては少なくとも一つの領域にて透過性である、請求項 8 ないし 10 のいずれか一項記載

の方法。

【請求項 12】 容器がステレオリソグラフィー槽内にある間、該槽中の液状組成物と該容器間に相対運動(relative movement)が起こる、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】 液状放射線硬化性組成物中のカチオン重合性化合物が少なくとも 1 種のエポキシ樹脂である、請求項 8 ないし 12 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 14】 液状放射線硬化性組成物はまた、フリーラジカルによって硬化できる化合物の少なくとも 1 種、またはそれらの化合物の 2 もしくはそれ以上の混合物、ならびにフリーラジカル重合用の光開始剤を含む請求項 13 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カチオン重合性化合物およびカチオン重合用光開始剤をベースとする液状放射線硬化性組成物の、重合の早期開始に対する安定化の方法；相当する安定化組成物および上記安定化が利用されるステレオリソグラフィーによる立体製品(three-dimensional article) の製造に関する。

## 【0002】

【従来の技術】カチオン重合性化合物およびカチオン重合用光開始剤からなる液状放射線硬化性組成物は産業上広く普及されそして例えば放射線硬化性塗料、フォトレジストとしてまたはステレオリソグラフィーによる立体製品の製造のため使用されている。このカチオン重合用光開始剤はこれらの組成物において、強い潜酸(latent acid)によりこれらの化合物内で形成され、即ち照射において光反応を受けて強酸を形成し、それは次にカチオン重合を開始する。

【0003】しかし、上記放射線硬化性組成物が実際に使用される場合、カチオン重合が早期に、即ち照射の前においてさえも始まるため厄介な問題がしばしば生じる。これは一般に組成物中の早すぎる酸の形成による。望ましくない酸の形成は、例えば、水分、熱、光もしくは散乱光への意図しない曝露等のための光開始剤の分解によるまたは意図しない酸の移動によることがあり得て、後に使用できなくなるような、組成物の粘度の大きな増加をしばしば生じる。

【0004】このタイプの安定性の問題は、カチオン重合化合物およびカチオン重合用光開始剤をベースとする組成物を使用するステレオリソグラフィーによる立体製品の慣用の製造において特に、生ずる。例えば、US-A-4575330 に非常に詳細に記載されているようなステレオリソグラフィー法においては、UV/VIS 光源を使用して、組成物の層を画像像(imagewise)、即ち層が照射された領域における所望の層厚に固体化するまで、全体の領域にわたるかあるいは(直線的またはベクトル的な走査を伴う)予め決められたパターン of のいずれかに最初に照射することにより、立体製品は液状放射

線一硬化性組成物からの層において構築される。液状放射線一硬化性組成物の新しい層は次に既に固体化した層上に形成されおよび同様に全ての領域または予め決められたパターンに照射されて、第一層に付着する第二の固体化層を形成する。この操作は既に硬化した材料のさらなる硬化性組成物による被覆とこの液状層の画像様の照射を繰り返すように続けられ、最後に、未だ、完全に硬化していないが、十分に固体化した「未硬化成形品(green part)」としてまた知られる、所望の形の製品を得るが；上記未硬化成形品は液状組成物を含む槽から取り出されそして最後に異なる方法、加熱および／または他の照射により硬化される。プレフォームの取り出し後、ステレオリソグラフィー槽は、必要ならば新しい硬化性組成物を補給され、そして他の未硬化成形品の製造のために使用される。経済的理由のため通常補充のみされる、カチオン硬化性ステレオリソグラフィー槽は不十分な寿命のみを有しおよび、ほんの比較的短期間後には、もはや許容できない粘度の増加を示すことが今も見出されていて、何故ならば、特にステレオリソグラフィーは、そこからは高粘度材料はもはや十分な程度に流延しない、複雑な形、例えば狭いギャップ、角または非常に小さい孔を介してのみ外側と連結される内部キャビティを伴う形、である製品の製造に対して精密に使用されるからである。

【0005】EP-A-0126712は既にカチオン重合性化合物およびカチオン重合用光開始剤に基づく放射線硬化性組成物の保存寿命は、弱有機性塩基、例えばニトリル、アミド、ラクトンまたは尿素誘導体の少量を加えることにより増加させることを記載する。しかしながら、このタイプの安定剤は組成物の感光性を減少させるほど大量でない場合には、不十分な程度にのみ使用できる。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、重合の早期開始に対してカチオン重合性化合物およびカチオン重合用光開始剤からなる液状放射線一硬化性組成物を安定化する方法であって、少なくとも一定期間、塩基性イオン交換体を上記組成物と接触させる方法に関する。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】新規な方法は、放射性感受性組成物に溶解したまたはそれとともに永久的に混和する安定剤をベースとするいずれかの低分子量安定剤を使用しないが、代わりに固体塩基性イオン交換体材料の形態で不溶性の安定剤を使用するため、液状組成物の所望でない酸粒子を捕捉し、同時に従来の安定剤の短所を回避する。塩基性イオン交換体が、照射の間、放射線と接触するようになる放射線一硬化性組成物の領域内に残る場合、感光性の減少は近接するイオン交換体粒子の付近に限定され、従って全体として組成物の硬化に関する限り重要でない。

【0008】しかし、固体塩基性イオン交換体の使用はまた、硬化性組成物と塩基性安定剤の接触を、空間的または時間的に、該組成物の照射から分離できるようにする。従って、上記方法において放射線硬化の開始前に、少なくとも放射線感受性組成物の放射線と接触するようになる、即ち放射線がそれに透過する部分から、イオン交換体を除去するのは好ましい。

【0009】塩基性イオン交換体は以前から、当業者によく知られ、そして例えば、Ullmanns Encyclopadie der Technischen Chemie, 4th Edn, Verlag Chemie, Weinheim 1977, Vol.13, pp 279 ff または Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Verlag Chemie, Weinheim 1989, Vol.14, pp 393 ff に詳細に記載されている。それらはまた種々の形態で市販もされている。本発明のためには、好ましいものは有機塩基性イオン交換体、即ち塩基性基を含むポリマーで与えられるものである。技術分野では強塩基性および弱塩基性イオン交換体の間に区別がなされる。強塩基性有機イオン交換体は、例えばスチレン、ジビニルベンゼンおよび水酸化トリメチル（スチリルメチル）アンモニウムもしくは水酸化ジメチル（2-ヒドロキシエチル）スチリルメチルアンモニウムの架橋コポリマーである。

【0010】本発明の目的のために、特に好ましいものは弱塩基性有機イオン交換体、特にスチレン、ジビニルベンゼンおよびジメチルアミノメチルスチレンの架橋コポリマーで与えられるものである。

【0011】特に市販されるタイプの塩基性イオン交換体は、しばしば未だ水および可溶性塩基性不純物を含む。この形態でイオン交換体を使用することが可能であるが、該交換体を液状放射線一硬化性組成物に接触させる前に、可溶性塩基性不純物はイオン交換材料から好ましくは除去される。これは、例えば、イオン交換樹脂を特に何度も、極性有機溶媒、例えばエタノールまたは酢酸エチルにより洗浄すること、およびそれが使用され、そして液状放射線一硬化性組成物と接触するようになる前に注意深く乾燥することにより達成される。洗浄されたイオン交換体を使用される場合、硬化性組成物の粘度は低いままでありおよびその感光性は特別に長期に、特に高い。

【0012】市販のイオン交換体は一般に顆粒の形態で供給される。しかし、高い比表面積を有する形態、例えばフィルムもしくはロッドの形態で、または代わりに、放射線一硬化性組成物がそれらを通して例えばポンプで送ることのできるようなパイプもしくは管の形態での、他の使用形態におけるイオン交換体材料を使用する新規な方法を行うこともまた考えられる。

【0013】上記で言及した、硬化性組成物と塩基性イオン交換体との接触の、空間的または時間的に、該組成物の照射からの分離は例えば露光前に、例えばろ過により、沈降によりまたは他の適当な液体および固体

を分離する方法により硬化性組成物から完全に分離することによって行われる。概説される手順は、一般的に利用可能でありそして特に、塗料またはフォトレジスト組成物のような放射線硬化性被覆材料を安定化するのに適当である。塩基性イオン交換体は放射線硬化性組成物に、例えば製造工程の最後に、例えばドラム内への装填中に添加され、そして例えば使用するまで、即ち特に輸送および貯蔵の間に輸送コンテナ中に機械的に固定することにより、直接的に組成物と接触したままにする。上述したようにイオン交換体材料はまた組成物に残して

【0014】新規な方法の他の実施例では、塩基性イオン交換体は、それが硬化性組成物と接触する間に、イオン交換体に対して全く不透過性であるが、少なくともある領域で硬化性組成物に対して透過性である容器内にある。この容器は例えば、少なくとも1つ、好ましくは2つの、特に向かい合った、その孔径がイオン交換体が容器から漏れ出られないように小さい、多孔壁を有するカートリッジがあり得る。この手順は最終使用者がイオン交換体と硬化性組成物と極めて簡単に分離できるようにする。

【0015】イオン交換体の必要量がイオン交換体の能力および放射線硬化性液体とのその接触の強度および期間に依存する。この量は少しの簡単なルーチン試験により当業者によって決定できる。上記イオン交換体は好ましくは、その全体の有益な能力が放射線硬化性組成物中にある全てのカチオン重合開始剤により形成され得る酸の量の5ないし80%、好ましくは5または50%に等しいような量で使用される。

【0016】新規の安定化方法がそれに対して適当である液状放射線硬化性組成物は、単体で、またはカチオンのもしくは他の機構、例えばフリーラジカルにより重合できる他の化合物の少なくとも1つとの混合物の形態での何れかの慣用のカチオン重合性有機化合物の全てを含むことができる。これらは例えば、モノオレフィンおよびジオレフィン例えばイソブチレン、ブタジエン、イソプレン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジニルベンゼン、N-ニルピロリドン、N-ビニルカルバゾールおよびアクロレイン、あるいはビニルエーテル、例えばメチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、トリメチルプロパントリビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル；環状ビニルエーテル、例えば

体アクロレイン) および2-ヒドロキシメチル-3,4-ジヒドロ-2H-ピランの3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-カルボン酸エステルならびにビニルエステル、例えば酢酸ビニルおよびステアリン酸ビニルのようなカチオン機構により重合できる、エチレン性不飽和化合物を含む。それらはまた、カチオン重合性複素環化合物、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン、グリシジルエーテルまたは、一価アルコールまたはフェノール例えば、n-ブチルグリシジルエーテル、n-オクチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテルおよびクレジルグリシジルエーテル；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、スチレンオキシドおよびシクロヘキサンオキシド；3,3-ジメチルオキシセタンおよび3,3-ジ(クロロメチル)オキシセタンのようなオキシセタン；テトラヒドロフラン；ジオキソラン、トリオキソランおよび1,3,6-トリオキサシクロオクタン； $\beta$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトンおよび $\epsilon$ -カプロラクトンのようなラクトン；スピロエーテルカーボネートスピロエーテルエステル；エチレンスルフィドおよびプロピレンスルフィドのようなチラン；エポキシ樹脂；側鎖にグリシジル基を含む線状および枝分かれポリマー；例えばポリアクリレートおよびポリメタクリレートグリシジルエーテルのホモポリマーおよびコポリマーである。他の適当なカチオン重合性化合物は、メチロール化合物であり、それらはアミノ樹脂例えばアミドのN-ヒドロキシメチル-N-メトシメチル、N-n-ブトキシメチルおよびN-アセトキシメチル誘導体、またはアミド様化合物例えば環状尿素、例えばエチレン尿素(イミダゾリン-2-オン)、ヒダントイン、ウレオン(テトラヒドロオキサジアジン-4-オン)、1,2-プロピレン尿素(4-メチルイミダゾリン-2-オン)、1,3-プロピレン尿素(ヘキサヒドロ-2H-ピリミド-2-オン)、ヒドロキシプロピレン尿素(5-ヒドロキシヘキサヒドロ-2H-ピリミド-2-オン)、1,3,5-メラミン、ならびにアセトグアナミン、ベンゾグアナミンおよびアジボグアナミンのような他のポリトリアジンを含む。所望ならば、N-ヒドロキシメチルおよびN-アセトキシメチル基の両方を含むアミノ樹脂、例えばヒドロキシ基の1ないし3個がメチル基によりエーテル化されている、ヘキサメチルメラミンが使用され得る。他の適当なメチロール化合物はフェノール樹脂、特にフェノールおよびアルデヒドから製造されたレゾールである。この目的に適当なフェノール類はフェノール自体、レゾルシノール、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、p-クロロフェノール；o-, m-またはp-クレゾール、キシレノール、p-第三ブチルフェノールおよびp-ノニルフェノールのような1ないし9個の炭素原子数を有するアルキル基の1ないし2個により置換されたフェノールならびにまたフェニル置換

されたフェノール、特に *p*-フェニルフェノールである。フェノールにより縮合されるアルデヒドは好ましくはホルムアルデヒドであるが、他のアルデヒド例えばアセトアルデヒドおよびフルフラール、もまた適当である。所望ならばこのような硬化性フェノール-アルデヒド樹脂の混合物が使用できる。

【0017】特に重要なカチオン重合性化合物は、分子中に平均1より多くの1, 2-エポキシド基を含む、エポキシ樹脂である。このような樹脂は、脂肪族、芳香族、脂環式、アルアリファチック (araliphatic) または複素環式構造を有し、それらは側鎖としてエポキシド基を含むか、あるいはこれらのグループは脂肪族環系または複素環系の一部分を形成するものである。これらのタイプのエポキシ樹脂は一般的用語として公知でありそして市販されている。以下に示すものは、このタイプのエポキシ樹脂の実例により言及される得べきものである:

【0018】I) 分子中にカルボキシル基を少なくとも2個含む化合物とエピクロロヒドリンまたはグリセロールジクロロヒドリンまたはβ-メチルエピクロロヒドリンとを反応させることによって得られるポリグリシジルおよびポリ(β-メチルグリシジル) エステル。反応は塩基の存在下で都合良く行われる。分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を含む化合物は例えば、脂肪族ポリカルボン酸であってよい。このようなポリカルボン酸の例は、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸または2量体化もしくは3量体化リノレン酸である。しかし、テトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、または4-メチルヘキサヒドロフタル酸のような脂環式ポリカルボン酸もまた使用可能である。芳香族ポリカルボン酸もまた使用でき、例えば、フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸およびピロメリット酸である。カルボキシル末端を有する付加物、例えばトリメリット酸およびポリオール、例えばグリセロールもしくは2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンが使用され得る。

【0019】II) 遊離アルコール系ヒドロキシル基および/またはフェノール系ヒドロキシ基を少なくとも2個含む化合物と適当な置換されたエピクロロヒドリンとを、アルカリ条件下または酸触媒の存在下で反応させ、続いてアルカリで処理することによって得られるポリグリシジルもしくはポリ(β-メチルグリシジル) エーテル。このタイプのエーテルは例えば、非環式アルコールから、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコールおよび高級ポリ(オキシエチレン)グリコール、プロパン-1, 2-ジオールまたはポリ(オキシプロピレン)グリコール、プロパン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 4-ジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ペンタン-1, 5-ジオール、ヘキサン-

1, 6-ジオール、ヘキサン-2, 4, 6-トリオール、グリセロール、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、ビストリメチロールプロパン、ペンタエリスリトリール、ソルビトリールから、ならびにポリエピクロロヒドリンから誘導されたものである。このエーテルはまた、1, 3-もしくは1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンまたは1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキセ-3-エンのような脂環式アルコールから誘導されていてもよく、あるいは、それらはN, N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリンまたは*p*, *p*'-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンのような芳香族核を含んでいてよい。グリシジルエーテルはまた、単核フェノールから、例えばレゾルシノールまたはヒドロキノンから誘導されていてもよく、あるいはそれらは多核フェノール例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン〔ビスフェノールF〕、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕、あるいは酸性条件下で得られるアルデヒドと、フェノールまたはクレゾールとの縮合生成物、例えばフェノールノボラック、クレゾールノボラックから、誘導され得る。

【0020】III) エピクロロヒドリンと少なくとも2つのアミノ水素原子を含むアミンとの反応生成物の脱塩酸化により得られるポリ- (N-グリシジル) 化合物。これらのアミンは代表的には*n*-ブチルアミン、アニリン、トルイジン、*m*-キシリレンジアミン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、またはビス(4-メチルアミノフェニル)メタンである。しかし、ポリ(N-グリシジル)化合物はまた、エチレン尿素または1, 3-プロピレン尿素のようなシクロアルキレン尿素のN, N'-ジグリシジル誘導体および5, 5-ジメチルヒダントインのようなヒダントインのジグリシジル誘導体をも含む。

【0021】IV) 適当なポリ(S-グリシジル)化合物の例は、例えばエタン-1, 2-ジオールのようなジチオールもしくはビス(4-メルカプトメチルフェニル)エーテルから誘導されたジ(S-グリシジル)誘導体である。

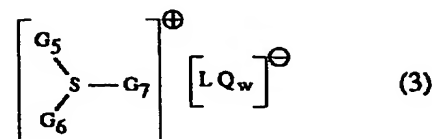
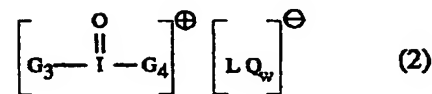
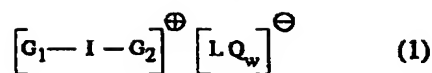
【0022】V) エポキシド基が非環式または複素環系の一部を形成する、エポキシド化合物の例は、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル、2, 3-エポキシシクロペンチルグリシジルエーテル、1, 2-ビス(2, 3-エポキシシクロペンチルオキシ)エタン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタンジグリシジルエーテル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-

メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ジ- (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) ヘキサジオエート、ジ- (3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル) ヘキサジオエート、エチレンビス (3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エタンジオールジ- (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) エーテル、ビニルシクロヘキセンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシドまたは2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スビロ-3, 4-エポキシ) シクロヘキサン-1, 3-ジオキサンである。

【0023】しかしながら、また1, 2-エポキシド基が異なるヘテロ原子または官能基に結合しているエポキシ樹脂を使用することも可能である。該化合物は、例えば、4-アミノフェノールのN, N, O-トリグリシジル誘導体、サリチル酸のグリシジルエーテルグリシジルエステル、N-グリシジル-N'-(2-グリシジロキシプロピル)-5, 5-ジメチルヒダントインまたは2-グリシジロキシ-1, 3-ビス (5, 5-ジメチル-1-グリシジルヒダントイン-3-イル) プロパンである。このようなエポキシ樹脂とエポキシ樹脂用硬化剤との液体予備反応された付加物もまた適当である。

【0024】カチオン重合用光開始剤は同様にこの目的のために技術的に公知である全ての化合物である。それらは例えば、弱い求核性のアニオンとのオニウム塩を含む。その例はハロニウム塩、イオドジル塩またはスルホニウム塩であり、それはEP-A-153904号に記載されており、スルホキシニウム塩は、例えばEP-A-35969、44274、54509および16314号に開示されて、また、ジアゾニウム塩、例えばUS-A-3708296号に開示されている。他のカチオン性光開始剤は、メタロセン塩、例えばEP-A-94914および94915号に開示されたようなものである。他の慣用のオニウム塩開始剤および/またはメタロセン塩について研究は“UV-Curing, Science and Technology”, (Editor: S.P.Pappas, Technology Marketing Corp., 642 Westover Road, Standard, Connecticut, USA) または“Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints”, Vol. 3 (edited by P.K.T. Oldring) に記載されている。

【0025】特に適当なカチオン重合用の光開始剤は次式 (1)、(2) および (3)



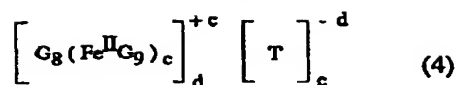
(式中  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$ ,  $G_4$ ,  $G_5$ ,  $G_6$  および  $G_7$  が、未置換または適した基により置換された炭素原子数6ないし18のアリール基を表し、Lがホウ素原子、リン原子、ヒ素原子またはアンチモン原子を表し、Qがハロゲン原子を表すか、またはアニオン  $L Q_w^-$  中の基Qの一部分がヒドロキシ基を表し、およびwがLの原子価+1に相当する整数を表す。) で表わされる化合物である。

【0026】炭素原子数6ないし18のアリール基の例は、フェニル基、ナフチル基、アントリル基およびフェナントリル基である。適した基に存在する置換基は、アルキル基、好ましくは炭素原子数1ないし6のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、第二ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基および種々のベンチル基またはヘキシル異性体、アルコキシ基、好ましくは炭素原子数1ないし6のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基およびヘキシルオキシ基、アルキルチオ基、好ましくは炭素原子数1ないし6のアルキルチオ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ベンチルチオ基またはヘキシルチオ基、ハロゲン原子、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、アミノ基、シアノ基、ニトロ基またはアリールチオ基、例えばフェニルチオ基である。特に有利なハロゲン原子Qの例は、塩素原子および好ましくはフッ素原子であり、アニオン  $L Q_w^-$  の例は特に  $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$  および  $SbF_5$ 、 $(OH)^-$  である。

【0027】 $L Q_w^-$  タイプのアニオンはまた、 $CF_3SO_3^-$  により有利に置換することもできる。分子中に2またはそれ以上のオニウム基を含む化合物、例えばジスルホニウム化合物はもちろん開始剤として適当である。 $G_5$ ,  $G_6$  および  $G_7$  がフェニル基またはピフェニル基であり、または該2つの化合物の混合物である式 (3) のカチオン性光開始剤化合物が特に頻繁に使用される。

【0027】カチオン性光開始剤の他の重要なタイプは式 (4)





(式中 c が 1 または 2 を表し、d が 1, 2, 3, 4 または 5 を表し、T が求核性でないアニオン、例えば、 $B F_4^-$ 、 $P F_6^-$ 、 $A s F_6^-$ 、 $S b F_6^-$ 、 $C F_3 S O_3^-$ 、 $C_2 F_5 S O_3^-$ 、 $n-C_3 F_7 S O_3^-$ 、 $n-C_4 F_9 S O_3^-$ 、 $n-C_6 F_{13} S O_3^-$ 、 $n-C_8 F_{17} S O_3^-$ 、 $C_6 F_5 S O_3^-$ 、リンタングステン ( $P O_4 W_{12}^{3-}$ ) またはシリコンタングステン ( $S i O_4 W_{12}^{4-}$ ) を表し、 $G_8$  が  $\pi$ -アレーン基を表し、および  $G_9$  が  $\pi$ -アレーン基のアニオン、特にシクロペンタジエニルアニオンを表す。) で表わされる。

【0028】ここで適当な  $\pi$ -アレーン  $G_8$  および  $\pi$ -アレーン  $G_9$  のアニオンの例は E P-A-94915 に示される。重要な  $\pi$ -アレーン例は、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、メトキシベンゼン、メチルナフタレン、ピレン、ペリレン、スチルベン、ジフェニレンオキサイドおよびジフェニレンスルフィドである。特に好ましいものはクメン、メチルナフタレンまたはスチルベンで示される。アニオン T は特に  $P F_6^-$ 、 $A s F_6^-$ 、 $S b F_6^-$ 、 $C F_3 S O_3^-$ 、 $C_2 F_5 S O_3^-$ 、 $n-C_3 F_7 S O_3^-$ 、 $n-C_4 F_9 S O_3^-$ 、 $n-C_6 F_{13} S O_3^-$  または  $n-C_8 F_{17} S O_3^-$  である。メタロセン塩のようなフェロセン塩は一般に、また酸化剤と共に使用されうる。該組成物は E P-A-126712 号に開示されている。

【0029】カチオン性光開始剤はもちろん、慣用の有効量、例えばおのおの場合、混合物の総量に基づいて約 0.1 ないし 2.0 重量%、好ましくは 1 ないし 1.0 重量%で添加できる。光収率(light yield)を増加するために、開始剤の型に依存して、増感剤を使用することも可能である。これらの例はポリ環状芳香族炭化水素または芳香族ケト化合物である。好ましい増感剤の特別な例は E P-A-153904 号に開示されている。

【0030】液状放射線-硬化性組成物はまた光重合性材料の技術において通常使用される他の構成成分、例えば、特定の成分に適当な不活性溶媒、あるいは安定剤のような慣用の添加剤、例えば UV 安定剤、離型剤、湿潤剤、流量調節剤、沈降防止剤、界面活性剤、染料、顔料または充填剤を含むことも可能である。上記添加物はおのおの場合、所望の目的のための有効量で使用され、新規な組成物の例えば合計 2.0 重量%まで量を構成する。

【0031】新規な安定化方法はステレオリソグラフィーにおける使用に特に適当である。従って、本発明は、カチオン重合性化合物およびカチオン重合用光開始剤とからなる液状放射線-硬化性組成物を使用するステレオリソグラフィーによる立体製品の製造方法であって、塩基性イオン交換体を組成物と接触させそして少なくとも放射線-硬化の進み始め時点より、放射線-感受性組成

物の放射線と接触するようになる部分から取り除く方法に関する。

【0032】上記ステレオリソグラフィー法では、上に概記したようにイオン交換体は好ましくは、全くイオン交換体に不透過性であるが、少なくともある領域で硬化性組成物に透過する容器内に置かれる。この容器はステレオリソグラフィー槽内に少なくとも一定の期間、導入される。

【0033】イオン交換体および全ての槽材料間で可能な最も強い接触が可能となるので、容器がステレオリソグラフィー槽内にある間、該槽中の液状組成物と該容器間に相対的運動(relative movement)が起こることはさらに好ましい。

【0034】この場合にステレオリソグラフィーのために特に適当な液状硬化性組成物はカチオン硬化性化合物として特に、液状エポキシ樹脂、例えば上記で言及したエポキシ樹脂をベースとする。これらは特に好ましくはいわゆるハイブリッド系、即ち、フリーラジカルによって硬化できる化合物の少なくとも 1 種およびそのために適当なフリーラジカル重合光開始剤ならびにカチオン硬化性成分を含む組成物である。このようなハイブリッド系は例えばその記載が本発明の一部分と見なされる、E P-A-0360869 号および E P-A-0605361 号に記載される。

【0035】フリーラジカルにより重合できる化合物は、例えば組成物全体に基づいて 0 ないし 80 重量%の量で使用できる。例えば、上記組成物は、フリーラジカルにより硬化できる成分 5 ないし 30 重量%およびカチオン硬化性成分 70 ないし 95 重量%を含む。フリーラジカルにより重合可能な化合物は多くは 9 個までのアクリレート官能価を有するモノアクリレート、ジアクリレートおよびポリアクリレートもしくは相当するメタクリレートまたは 6 個までのビニル官能価を有するビニル化合物である。

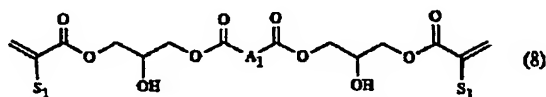
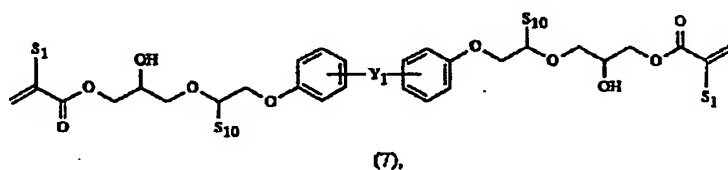
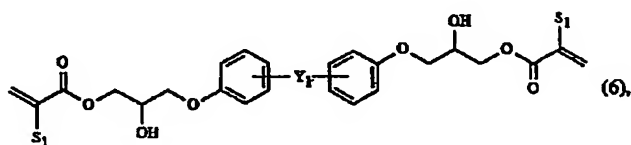
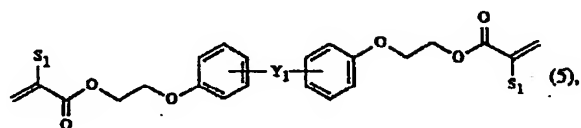
【0036】適当なモノ(メタ)アクリレートの例は、アクリレート; アリルメタクリレート; メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*n*-ヘキシル、2-エチルヘキシル、*n*-オクチル、*n*-デシルおよび *n*-ドデシルアクリレートおよびメタクリレート; 2-ヒドロキシエチル、2-および 3-ヒドロキシプロピルアクリレートおよびメタクリレート; 2-メトキシエチル、2-エトキシエチルおよび 2-もしくは 3-エトキシプロピルアクリレート; テトラヒドロフルフリルメタクリレート; 2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート; シクロヘキシルメタクリレート; 2-フェノキシエチルアクリレート; グリシジルアクリレートおよびイソデシルアクリレートであり; ならびに適当なモノ-*N*-ビニル化合物の例は *n*-ビニルピロリドンおよび *N*-ビニルカプロラクタムである。このような製品は公知であり、また幾つかは商業的に、例えばサー

トマー社 (SARTOMER Company) から入手可能である。

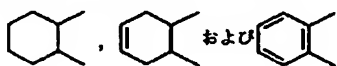
【0037】適当なさらなるジ(メタ)アクリレートの例は環状脂肪族または芳香族ジールのジ(メタ)アクリレート、例えば1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェ\*

\*ノールS、エトキシル化またはプロポキシル化ビスフェノールA、エトキシル化もしくはプロポキシル化ビスフェノールFまたは、エトキシル化もしくはプロポキシル化ビスフェノールSである。該ジ(メタ)アクリレートは公知であり、またそのうちの幾つかは商業的に入手可能である。

【0038】ジ(メタ)アクリレートはまた式(5)、(6)、(7)または(8)



(式中、S<sub>1</sub> は水素原子またはメチル基を表し；Y<sub>1</sub> が直接結合、炭素原子数1ないし6のアルキレン基、-S-、-O-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-または-CO-を表し；S<sub>10</sub>が炭素原子数1ないし8のアルキル基、未置換または1以上の炭素原子数1ないし4のアルキル基、ヒドロキシ基もしくはハロゲン原子により置換されたフェニル基、または式-CH<sub>2</sub>-OS<sub>11</sub>で表わされる基を表し；S<sub>11</sub>が炭素原子数1ないし8のアルキル基またはフェニル基を表し、および、A<sub>1</sub> が次式

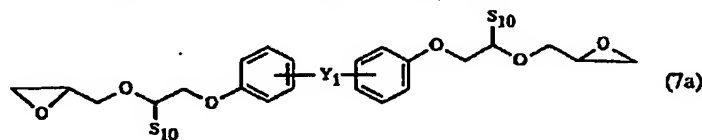


※

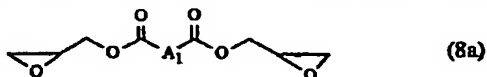
※で表わされる基を表す。)

式(5)および(6)で表されるジ(メタ)アクリレートは公知であり、そして幾つかのものは、例えば登録商標SR 349および登録商標Novacure 3700のもとに市販されており、そしてエトキシル化ビスフェノール、特にエトキシル化ビスフェノールAまたはビスフェノールジグリシジルエーテル、特にビスフェノールAジグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸とを反応させることにより製造できる。

【0039】同様に、式(7)および(8)の化合物は式(7a)



で表されるジグリシジルエーテルまたは式(8a)



(上記各式中、S<sub>10</sub>、Y<sub>1</sub> およびA<sub>1</sub> は上記で定義した

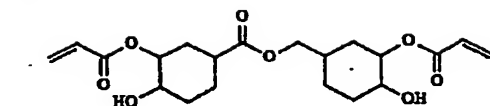
と同じ意味を表す。)で表されるジグリシジルエステルと、(メタ)アクリル酸とを反応させることにより製造できる。

【0040】ジアクリレートはさらにまた、式(9)、(10)、(11)または(12)

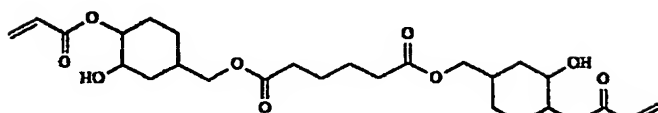


15

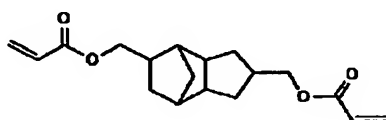
16



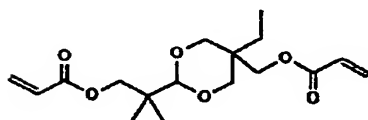
(9)



(10)



(11)

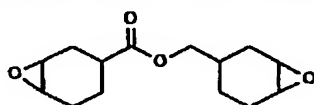


(12)

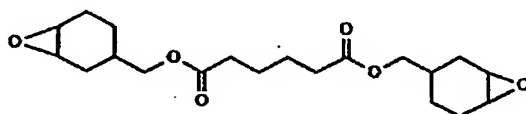
で表される化合物が可能である。

\*販されている。式 (9) および (10) で表される化合物は式 (9a) または (10a)

【0041】これらの化合物は公知であり、幾つかは市\*



(9a)



(10a)

で表される脂環式ジエポキシドをそれぞれ (メタ) アクリル酸と反応させることによる公知の方法で製造できる。式 (12) で表される化合物は登録商標 Kayar ad R-604 の名称のもとで市販されている。

【0042】適当なさらに別のポリ (メタ) アクリレートは2より多くの (メタ) アクリレート官能価、特にトリ、テトラまたはペンター官能性アクリレートおよびメタクリレートをもつ単量体または低重合体脂肪族、環状脂肪族または芳香族アクリレートまたはメタアクリレートである。

【0043】適当な脂肪族多官能性 (メター) アクリレートの例は、ヘキサン-2, 4, 6-トリオールグリセロールまたは1, 1, 1-トリメチロールプロパンのトリアクリレートおよびトリメタクリレート、エトキシ化もしくはプロポキシ化グリセロールまたは1, 1, 1-トリメチロールプロパンおよびトリエポキシド化合物、例えば前記したトリオールのトリグリシジエーテルと (メター) アクリル酸との反応により得られるヒドロキシル含有トリ (メタ) アクリレートである。また例えば、ペンタエリトリールテトラアクリレート、ビストリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリトリールモノヒドロキシトリ-アクリレートもしくはメタアクリレートまたはジペンタエリトリールモノ

ヒドロキシペンターアクリレートもしくはメタアクリレートを使用することも可能である。

【0044】新規な組成物では、フリーラジカルにより重合可能な他の化合物は6官能性または多官能性ウレタンアクリレートもしくはウレタンメタクリレートであってもよい。これらのウレタン (メタ) アクリレートは当業者に公知であり、および例えばヒドロキシ基末端のポリウレタンとアクリル酸もしくはメタクリル酸を反応させることによる、またはイソシアネート基末端のプレポリマーとヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートを反応させることによる公知の方法によって製造できる。

【0045】適当な芳香族トリ (メタ) アクリレートの例は、三価フェノールのトリグリシジエーテルの反応生成物、および3つのヒドロキシ基と (メタ) -アクリル酸を有するフェノールまたはクレゾールノボラックである。

【0046】新規な組成物は好ましくは組成物に可溶な1ないし9のアクリレート官能価を有する (メタ) アクリレートの少なくとも1つを含む；それらは特に好ましくは2ないし9のアクリレート官能価を有する芳香族、脂肪族または脂環式 (メタ) アクリレートの液体混合物を含む。

【0047】フリーラジカル重合用の他の適当な光開始

30

40

50

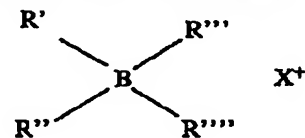
剤は好適な照射においてフリーラジカルを形成する全ての化合物のタイプである。代表的な公知の光開始剤は、ベンゾイン、例えばベンゾイン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテルのようなベンゾインエーテル、ベンゾインアセテート；アセトフェノン類、例えばアセトフェノン、2, 2-ジメトキシアセトフェノンおよび1, 1-ジクロロアセトフェノン；ベンジル、ベンジルケタール類例えばベンジルジメチルケタールおよびベンジルジエチルケタール；アントラキノン類、例えば2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-第三ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノンおよび2-アミルアントラキノン；さらにまたトリフェニルホスフィン；ベンゾイルホスフィンオキシド例えば2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド〔ルツィリン (Luzirin) TPO〕；ベンゾフェノン類例えばベンゾフェノンおよび4, 4'-ビス (N, N'-ジメチルアミノ) ベンゾフェノン；チオキサントン類およびキサントン類；アクリジン誘導体；フェナジン誘導体；キノキサリン誘導体または1-フェニル-1, 2-プロパンジオン、2-O-ベンゾイルオキシム；1-アミノフェニルケトン、または1-ヒドロキシフェニルケトン例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、フェニル1-ヒドロキシイソプロピルケトンおよび4-イソプロピルフェニル1-ヒドロキシイソプロピルケトンであり、これらは全て公知である。

【0048】通常、光源としてのHeCdレーザーと組み合わせて使用される特に適当な光開始剤は、2, 2-ジアルコキシベンゾフェノンのようなアセトフェノンおよび1-ヒドロキシフェニルケトン、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンもしくは(2-ヒドロキシイソプロピル)フェニルケトン(=2-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルアセトフェノン)であり、特に1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンである。

【0049】アルゴン-イオンレーザーが使用される際に通常使用される、フリーラジカル光開始剤の他の類は、ベンジルケタールからなり、それは、例えば、ベンジルジメチルケタールである。特にα-ヒドロキシフェニルケトン、ベンジルジメチルケタールまたは2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドが光開始剤として使用される。

【0050】他の適当な光開始剤はイオン染料-カウンターイオン化合物からなり、該化合物は化学線を吸収し、そして(メタ)アクリレートまたはビニル化合物のような物質の重合を開始させるフリーラジカルを生成することができる。イオン染料-カウンターイオン化合物を含む本発明の混合物は400ないし700nmの適した波長範囲内の可視線を使用してこのような変化し得る硬化することができる。イオン染料-カウンターイオン

化合物およびその作用機作は公知であり、例えばEP-A-0223587およびUS-A-4751102；4772530および4772541に開示されている。言及し得る適したイオン染料-カウンターイオン化合物の例はアニオン染料-ヨードニウムイオン錯体、アニオン染料-ピリリウムイオン錯体および特に次式：



(式中 X<sup>+</sup> はカチオン染料およびR'、R''、R'''およびR''''は各々独立してアルキル基、アリール基、アルカリル基、アリル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、または脂環式または飽和もしくは不飽和複素環式基を表す。) で表されるカチオン染料-ポレートアニオン錯体である。

【0051】各々の選択された光源のために適した光開始剤を選択し、そして必要に応じて増感されなければならないということが当業者に知られている。重合された組成物への放射線の浸透深さおよび加工速度は、前記光開始剤の吸収係数および濃度に直接的に相関するということが認識されている。ステレオリソグラフィーにおいては、好ましいものは、設定した硬化深度において最適な強さのプレフォームが形成されるように、最も多くのフリーラジカルもしくはカチオン性粒子を発生させる光開始剤に示される。本質的には、特にレーザーが放射線硬化のために使用される場合、カチオンおよびフリーラジカル光開始剤はステレオリソグラフィー混合物に、光開始剤の有効量、特に混合物の全含有量に基づき0.1ないし10重量%が添加され、通常のレーザー速度に対する硬化深度を約0.1ないし2.5mmにするように混合物の吸収能が光開始剤のタイプおよび濃度によって調整される。

【0052】もちろん、この技術の通常の添加剤を、本発明のためのステレオリソグラフィー槽内に存在させることも可能である。これらは、例えば、上記添加剤または追加の架橋剤、例えばジオールまたはポリオールである。

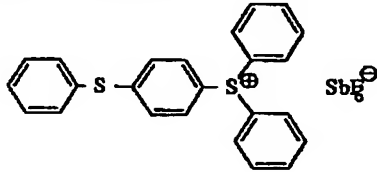
【0053】新規な安定化とは別に、ステレオリソグラフィー法は当然、例えばUS-A-4575330号またはEP-A-0605361号に記載されるいずれかの慣用の方法で行うことができる。

【0054】

【実施例】以下に本発明の他の例を示す。

**実施例1：**湿潤の弱塩基性イオン交換体〔ローム アン ド ハース社(Roham & Haas)からの登録商標アンバーリ スト(Amberlyst) A21〕200gを無水エタノール300mlで3回および酢酸エチル300mlで3回洗浄し、おのおのの洗浄後、前記交換体材料を吸引乾燥す

る。このように洗浄したイオン交換樹脂を最後に 60℃、0.1 hPa の圧力下で一夜乾燥する。カチオン重合性化合物として、市販の、エポキシ樹脂をベースとするステレオリソグラフィー用の組成物である、登録商標チバツール(cibatoool) SL5180 の 100 g およびカチオン重合用の光開始剤として下式



で表されるスルホニウム塩、ならびにフリーラジカルにより重合可能な他の成分(ハイブリッド系)を上記イオン交換体 1 g と一緒に褐色ガラス瓶に装入し、そして混合物を 80℃ の熱対流炉で 24 時間、促進老化試験にかける。加熱前と同様に組成物の粘度(21 番スピンドル用いるブルックフィールド粘度計を使用して 30℃ で測定される)は正確に 180 mPa・s である。対照として、組成物にイオン交換体を添加しない場合には、80℃ のオープン内で 24 時間貯蔵した後の樹脂の粘度は 190 mPa・s である。(同様に、21 番スピンドルを用いるブルックフィールド粘度計を使用して 30℃ で測定される。)

感光性は、Dr. ポール F ジェイコブズ(Dr. Paul F Jakobs) 著、「RAPID PROTOTYPING & MANUFACTURING & MANUFACTURING, FUNDAMENTALS OF STEREOLITHOGRAPHY」, SME 社刊, アメリカ合衆国, ミシガン州, ディ \*

\*アボーン (Dearborn, Michigan, USA), 263-277 頁に記載されており、20 mW で 351 nm 放射線をもつ Ar/UV レーザーを用いる、いわゆる「ウインドウーバン法(window-pane method)」を使用して測定される。イオン交換体を含む組成物については、80℃ で 24 時間貯蔵後に放射線透過度 Dp 約 0.17 mm および臨界エネルギー (Critical energy) Ec 22.3 mJ/cm<sup>2</sup> が測定され、即ち、新しい溶液に対するこれらの値〔放射線透過度 Dp 約 0.17 mm および臨界エネルギー Ec 22.3 mJ/cm<sup>2</sup>〕に匹敵する。

#### 【0055】実施例 2

「RAPID PROTOTYPING SYSTEMS: FAST TRACK TO PRODUCT REALIZATION」として SME 社刊, アメリカ合衆国, ミシガン州, ディアボーン 48121 (Dearborn, Mi 48121, USA), 68 ページ以降に記載されているように登録商標クイックラスト(Quicklast) の設計で 80×4×4 mm の寸法をとる 10 個のプレフォームを、総量 100 g の登録商標チバツール SL5180 を含む槽から、ステレオリソグラフィーにより製造する。ストリップを槽に 7 日間放置する(試験試料 1)。試験試料 2 は新たに調整された登録商標チバツール SL5180 であり、そして試験試料 3 は弱イオン交換体登録商標アンバーリスト A 21 (未洗浄) の 1 重量% を含む新たに調整されたチバツール SL5180 である。試料は 80℃ の炉に 21 日間貯蔵され、その間、その粘度を 21 番のスピンドルをもつブルックフィールド粘度計を使用して 30℃ で数日の間隔で測定する。以下に示す粘度が見出される。

	試料 1	試料 2	試料 3
0 日間貯蔵後	156	156	156
5 日間	—	—	249
6 日間	10700	818	—
9 日間	ゲル化	1510	364
12 日間		3420	411
14 日間		6180	—
16 日間		12100	503
21 日間		ゲル化	—
24 日間			618

実施例は試料 1 がたった 9 日間でゲル化することを明瞭に示す。酸が槽中の未硬化成形品 (green part) から拡散し、そして未硬化成形品のこのプロトンの拡散は慣用の未安定化ステレオリソグラフィー槽の粘度のかなりの増加の原因となる。新しい組成物(試料 2) はまた、貯蔵中に迅速な粘度の増加をまた示し、一方本発明により安定化された試料 3 は粘度の最少の増加のみを示す。

#### 【0056】実施例 3

登録商標チバツール SL5180 100 g を実施例 1※

貯蔵時間	粘度	放射線透過	臨界(Critical)エネルギー
------	----	-------	-------------------

40※に記載の洗浄したイオン交換樹脂 0.1 g と共に褐色ガラス瓶に装填し、混合物を 80℃ の熱対流炉で 26 日間、促進老化試験にかける。試験試料の粘度(21 番のスピンドルを用いるブルックフィールド粘度計を使用して 30℃ で測定される。)を数日の間隔で測定する。感光性を同時にウインドウーバン法(実施例 1 と同じ条件)でアルゴン/紫外線レーザーを使用して測定する。以下の値が得られる。

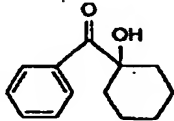
21

22

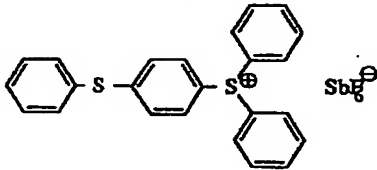
	[mPa · s]	[mm]	[mJ/cm <sup>2</sup> ]
0日間	156	0.18	23.9
11日間	214	0.19	27.5
26日間	260	0.18	28

## 【0057】実施例4

3,4-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサキカルボキシレート 69.2 g、登録商標トーン(Tone)0301 (トリメチロールプロパン 1 mol とカプロラクトン 3 mol との付加反応生成物) 27.2 g、式



で表される光開始剤 0.5 g、式



で表される光開始剤 3 g およびビレン 0.1 g を褐色ガ

ラス瓶中で混合し、そして混合物を促進老化試験に 80 °C の炉中で 20 日間かける (試験試料 1)。同じ混合物 100 g を洗浄したアンバーリスト A 21 タイプのイオン交換樹脂 0.1 g と混合しそして同様の試験にかける (試験試料 2)。試験試料の粘度 (21 番のスピンドルを用いるブルックフィールド粘度計を使用して 30 °C で測定される。) を数日の間隔で測定し、以下の値を得る。

貯蔵時間	試験試料 1 粘度 [mPa · s]	試験試料 2 粘度 [mPa · s]
0日間	336	336
10日間	1290	459
13日間	2020	508
20日間	5460	660

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
// B 2 9 K 105:24

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 ベッティナ シュタインマン  
スイス国, 1724 ブラロマン, レ ルシル  
(番地表示なし)

(72)発明者 マンフレッド ホフマン  
スイス国, 1723 マルリー, ルート ヘル  
エール 38